

DERWENT-ACC-NO: 2002-753222

DERWENT-WEEK: 200282

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Base material for hydrogen permselective-membrane  
consists of multilayered porous sintered compact having  
hydrogen selective surface and crude gas contact surface  
having pores of preset size

PATENT-ASSIGNEE: KOBE STEEL LTD[KOBM]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0021413 (January 30, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>2002219341</u> A	August 6, 2002	N/A	008	B01D 069/10

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002219341A	N/A	2001JP-0021413	January 30, 2001

INT-CL (IPC): B01D069/10, B01D071/02 , B01J019/08 , C01B003/56 ,  
C23C014/14

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002219341A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Base material consists of porous sintered compact having multilayered structure. Compact has relative density of at least 60% and mean particle diameter (MPD) of 10  $\mu$ m or more, by hydrogen selective transmission surface (A). Crude gas contact surface (B) of the compact has MPD of 8  $\mu$ m or less, maximum particle diameter of 8  $\mu$ m or less, maximum particle size of 45  $\mu$ m or less and pore area ratio of 30% or more.

USE - For selectively separating hydrogen from crude gas containing hydrogen.

ADVANTAGE - The material enables to selectively isolate hydrogen gas from crude gas. The isolated hydrogen gas has purity of 99.99%. The base has favorable weldability and durability, when compared to conventional aromatic substrate.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the cross-section of base for hydrogen permselective-membrane support.

Hydrogen selection transmission surface A

Crude gas contact surface B

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/3

TITLE-TERMS: BASE MATERIAL HYDROGEN PERMSELECTIVE MEMBRANE CONSIST  
MULTILAYER

POROUS SINTER COMPACT HYDROGEN SELECT SURFACE CRUDE GAS CONTACT  
SURFACE PORE PRESET SIZE

DERWENT-CLASS: E36 J01 L03 X16

CPI-CODES: E11-Q01; E31-A02; J01-C03; L03-E01A; L03-E04G;

EPI-CODES: X16-C16; X16-F02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C101 C550 C810 M411 M424 M720 M904 M905 N164 Q413

Q431 Q454

Specific Compounds

01532K 01532P

Registry Numbers

1532P 1532U

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1532P; 1532U

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-213678

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-593155

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-219341

(P2002-219341A)

(43) 公開日 平成14年8月6日(2002.8.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
B 0 1 D 69/10		B 0 1 D 69/10	4 D 0 0 6
71/02	5 0 0	71/02	5 0 0 4 G 0 4 0
B 0 1 J 19/08		B 0 1 J 19/08	G 4 G 0 7 5
C 0 1 B 3/56		C 0 1 B 3/56	Z 4 G 1 4 0
C 2 3 C 14/14		C 2 3 C 14/14	D 4 K 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-21413(P2001-21413)

(22) 出願日 平成13年1月30日(2001.1.30)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町二丁目10番26号

(72) 発明者 得平 雅也

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 逸見 義男

東京都品川区北品川5丁目9番12号 株式会社神戸製鋼所東京本社内

(74) 代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

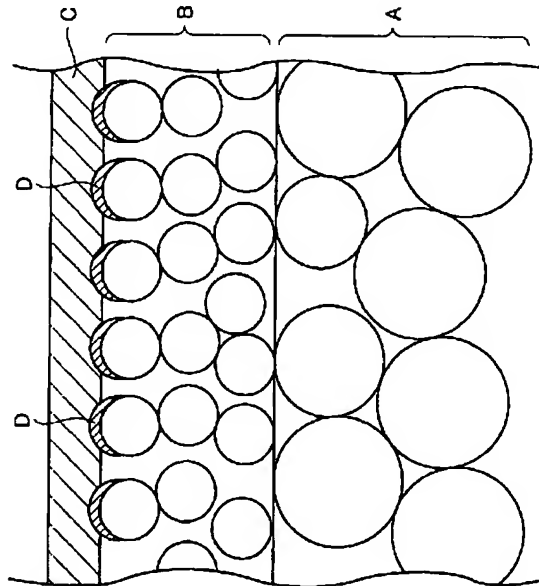
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素選択透過膜支持用基材および水素選択透過部材

(57) 【要約】

【課題】 水素選択透過設備としての施工性や耐久性に優れた多孔質支持用基材を提供すると共に、該基材を用いた高分離性能の水素選択透過部材を提供すること。

【解決手段】 水素選択透過膜を支持するための基材であって、多層構造の金属製多孔質焼結体からなり、水素選択透過面側は、焼結体の相対密度が少なくとも60%で且つ平均粒径が10 $\mu$ m以上であり、粗製ガス接触面側は、焼結体の平均粒径が8 $\mu$ m以下、最大粒径45 $\mu$ m以下で且つ開口面積率が30%以上である水素選択透過膜支持用基材と、これに水素選択透過膜を形成した水素選択透過部材を開示する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素選択透過膜を支持するための基材であって、多層構造の金属製多孔質焼結体からなり、水素選択透過面側は、焼結体の相対密度が少なくとも60%で且つ焼結体粒子の平均粒径が10 $\mu$ m以上であり、粗製ガス接触面側は、焼結体粒子の平均粒径が8 $\mu$ m以下、最大粒径45 $\mu$ m以下で且つ開口面積率が30%以上であることを特徴とする水素選択透過膜支持用基材。

【請求項2】 前記粗製ガス接触面側の焼結体表面に拡散防止層が形成されている請求項1に記載の水素選択透過膜支持用基材。

【請求項3】 前記拡散防止層が酸化被膜および／またはセラミック層である請求項1または2に記載の水素選択透過膜支持用基材。

【請求項4】 前記多孔質焼結体がステンレス鋼の焼結体である請求項1～3のいずれかに記載の水素選択透過膜支持用基材。

【請求項5】 前記請求項1～4のいずれかに記載の水素選択透過膜支持用基材における粗製ガス接触面側に、水素選択透過膜を形成してなる水素選択透過部材。

【請求項6】 前記水素選択透過膜が、水素選択透過性の金属または合金の膜である請求項5に記載の水素選択透過部材。

【請求項7】 金属または合金が、Pdまたはその合金である請求項6に記載の水素選択透過部材。

【請求項8】 前記水素選択透過膜が、気相成膜法によって形成されたものである請求項6または7に記載の水素選択透過部材。

【請求項9】 前記気相成膜法がアークイオンプレーティング法である請求項8に記載の水素選択透過部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素を含む粗製ガスから水素を選択的に分離して高純度の水素ガスを得るための水素選択透過部材を製造する際に使用される、水素選択透過膜支持用の基材と、該基材を用いた水素選択透過部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】省エネルギー型の気体分離技術として、近年、膜による気体の選択分離法が注目されている。特に最近、燃料電池の実用化研究が進んでくるにつれて、燃料となる水素ガスを如何に高純度で効率よく製造するかが重要な課題となっており、その代表的な方法として、都市ガスや天然ガスの如き炭化水素ガスの熱分解によって水素を製造し、該生成ガス（粗製ガス）から高純度の水素を得る方法がある。この場合、熱分解によって得られる粗製ガスには、水素の他、一酸化炭素や炭酸ガスなどが多量含まれているので、それらを含む粗製ガスの中から水素を分離する必要がある、そのための分離法として、多孔質体の表面にPdなどの水素透過膜を形成

した水素透過部材を使用する方法が知られている。

【0003】該水素透過部材を製造する際に、水素選択透過膜の支持用に用いられる多孔質体としては、粉末を焼結した多孔質の金属やセラミックス、金属不織布の焼結体、あるいは発泡金属、更にはバルク材に微細な穴を無数に明けたものなどが用いられている。

【0004】そしてこれら多孔質体の表面に、例えばスパッタリング法、アークイオンプレーティング（以下、AIPという）法、めっき法、溶射法、もしくは圧延箔の積層法などによって水素選択透過性の膜を形成し、水素選択透過部材を得ている。

【0005】ところで、水素選択透過部材に求められる性能としては、水素のみを効率よく選択透過し得ることはもとより、工業的実用化を可能にするには、単位面積当たりの水素透過量を増大して生産性を高めることが重要となる。

【0006】現在水素選択透過膜として最も汎用されているのは、耐酸化性や水素解離性に優れたPd系の金属膜や合金膜であるが、それら水素選択透過膜を用いた水素透過部材の性能（膜透過能、即ち生産性）は、せいぜい20cm<sup>3</sup>/min・cm<sup>2</sup>であり、工業的規模での実用化を進めていくには、水素ガス透過量で40cm<sup>3</sup>/min・cm<sup>2</sup>以上を確保し得ると共に、99.99%レベル以上の高純度の水素を効率よく選択分離し得る様な技術が求められており、こうした要望を叶えるには、緻密且つ薄肉で高い水素透過量を確保することのできる水素選択透過膜が必要となる。そして、この様な薄肉の水素選択透過膜を実用化するには、膜を支える支持用基材が必要となるが、水素選択透過部材としての性能は該支持用基材によっても著しく変わってくる。また該支持用基材の構成は、水素選択透過部材として実際の装置に組み込む際の施工性（溶接接合性など）や、連続使用時の耐久性にも大きな影響を及ぼす。そのため、水素選択透過膜の支持用基材についても幾つかの改良研究がなされている。

【0007】例えば特開昭62-121616号公報には、支持用基材として2層構造のセラミックス多孔質体を用い、表面層（粗製ガス接触面側）のみを微粒焼結体層とすることによって、その表面に形成される水素選択透過膜の緻密性を高める技術が提案されている。ところが支持用基材としてセラミックスを用いた場合には、次の様な問題が生じてくる。

【0008】①ジョイント部材との接合性が非常に悪い。そのため、水素選択透過装置に組み込む際の接合や気密保持が難しい、

②セラミックス多孔質体の粒径をサブミクロンレベルにすることは容易であるが、選択分離操作時の圧損が高くなり、満足のいく生産性が得られ難い。一方、圧損低減を狙って多孔質体の粒径を数 $\mu$ m以上にすると、支持用基材としての強度や靱性が極端に低下し、割れや欠け等

を起こし易くなる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、現在主として用いられているPd系などの金属もしくは合金製の水素透過膜を使用し、水素純度で99.99%以上を確保しつつ、水素選択透過量が $40\text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上を得ることができ、しかも水素選択透過設備としての施工性や耐久性をも満足し得る様な多孔質支持用基材を提供すると共に、該基材を用いた高分離性能の水素選択透過部材を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできた本発明に係る水素選択透過膜支持用基材とは、水素選択透過膜を支持するための基材であって、多層構造の金属製多孔質焼結体からなり、水素選択透過面側は、焼結体の相対密度が少なくとも60%で且つ焼結体粒子の平均粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、粗製ガス接触面側は、焼結体粒子の平均粒径が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最大粒径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下で且つ開口面積率が30%以上であるところ

に要旨を有している。  
【0011】本発明に係る上記支持用基材の素材としては、種々の金属や合金を使用できるが、熱安定性や耐酸化性、水素解離性、コストなどを総合的に考慮してステンレス鋼が最も一般的である。また本発明の上記支持用基材においては、前記粗製ガス接触面側の焼結体表面に、酸化皮膜やセラミックス層などの拡散防止層を形成しておけば、水素選択透過処理時に、水素選択透過膜を構成するPdやその合金等の膜内に支持用基材を構成する金属成分(Feなど)が拡散混入して水素選択透過能力を劣化させるという問題を未然に回避できるので好ましい。

【0012】また本発明に係る水素選択透過部材とは、前述した構成の水素選択透過膜支持用基材における粗製ガス接触面側に水素選択透過膜を形成してなるところに要旨を有している。ここで用いられる水素選択透過膜としては、水素選択透過性の金属膜または合金膜、中でも、Pdまたはその合金よりなる厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度以下の薄膜が好ましく、またそれら金属または合金膜の形成法としては、成膜性や膜性能などを総合的に考慮して、気相成膜法、中でもアークイオンプレーティング法が最適である。

【0013】

【発明の実施の形態】上記の様な要件を満たす多孔質の金属製多孔質焼結体であれば、緻密でしかも開口面積率の高い粗製ガス接触面側に、例えばPd系の金属もしくは合金などからなる水素選択透過膜を形成することにより、卓越した水素選択透過能力を有し、99.99%レベル以上の高純度の水素ガスを、例えば $40\text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{cm}^2$ 以上といった高生産性の下で分離回収するこ

とのできる水素選択分離装置を得ることができる。しかも、上記支持用基材は金属焼結体を素材とするものであるから、例えばレーザー溶接や電子ビーム溶接あるいは摩擦溶接等によってジョイント部材等との接合も簡単且つ強固に行なうことができ、水素選択分離設備としての施工性が高められると共に、設備の耐久性も高めることができる。

【0014】以下、上記要件を定めた理由を詳細に説明していく。

【0015】先ず多孔質体焼結体の素材としては、耐酸化性などの耐環境性や設備施工時の接合性、設備稼働時の耐久性などを考慮して金属材が使用される。金属の種類は特に制限されず、チタンやニッケル、アルミニウムの如き非鉄金属やそれらの合金を使用することも可能であるが、耐熱性や耐酸化性、構造強度、コストなどを総合的に考慮して最も好ましいのは鉄基金属であり、中でもステンレス鋼が最適である。

【0016】ちなみに従来では、前述した如くPd系水素選択透過膜と多孔質体との反応抑制に主眼を置き、支持用基材としてアルミナなどの多孔質セラミックスが使用されているが、セラミックスは溶接接合などが非常に困難であるため装置を組立てる際の施工性が極端に悪く、しかも接合強度不足によって満足のいく耐久性も得られ難くなることが指摘される。ところが本発明では、支持用基材として金属焼結体を用いているので、溶接接合性が良好で装置組立て時の施工性が良好であるばかりでなく設備の耐久性も向上し、連続使用時の設備全体の信頼性を高めることができる。

【0017】但しこの支持用基材は、金属製とはいえ多孔質焼結体であるので、接合に例えばTIG溶接やMIG溶接の如き通常の溶接法を採用すると、溶接部やその周辺にクラックなどが生じ易くなる傾向が見られるので、接合法としてはレーザー溶接や電子ビーム溶接、あるいは摩擦接合を採用することが望ましい。また、この様な溶接接合法を採用した場合でも、金属製多孔質焼結体の相対密度が低いと、溶接時の体積収縮によって接合部やその周辺にクラックが生じ易くなるので、こうした障害を防止して安全且つ確実な接合を保証するには、金属製多孔質焼結体の相対密度で60%以上を確保することが必須となる。

【0018】尚本発明に係る支持用基材は、前述の如く多層構造、代表的には2層構造を有する多孔質焼結体であり、表面に水素透過膜が形成される粗製ガス接触面側は必ずしも相対密度を60%以上にする必要はなく、相対的に厚肉で溶接接合の主体となる水素選択透過面側の相対密度を60%以上とすることで、優れた接合性を確保することができる。但し、相対密度が高くなり過ぎると圧損が増大し水素透過量が低下してくるので、好ましくは90%以下、より好ましくは85%以下に抑えるのがよい。

【0019】一方、支持用基材としての多孔質焼結体の穴径は、水素選択透過処理時における圧損を低減する上では可能な限り大きくすることが好ましいが、反面、基材表面に緻密で薄肉の水素透過膜をより確実に形成するには、穴のサイズは可能な限り小さくすることが望ましい。そこで本発明者らは、膜厚が $10\mu\text{m}$ 程度以下の水素選択透過能に優れた緻密な膜の形成を実現するための要件について更に研究を重ねた結果、水素選択透過膜の形成面側、即ち粗製ガス接触側における金属焼結体粒子の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下とし、且つ最大粒径を $45\mu\text{m}$ 以下にすればよいことを突き止めた。

【0020】ちなみに、水素選択透過膜形成面側の焼結体粒子の平均粒径が $8\mu\text{m}$ を超えると、当該焼結体の表面に形成される粗大な穴が多くなり、その表面に形成される水素選択透過膜が緻密なものになり難くなり、また、当該焼結体粒子として最大粒径が $45\mu\text{m}$ を超える粗大物が存在するとその周辺に大きな穴が形成され、やはり緻密な水素選択透過膜の形成が困難になる。よって、支持用基材の水素選択透過膜形成面側、すなわち粗製ガス接触面側は、緻密な水素選択透過膜の形成を可能にするため、当該面における焼結体粒子の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下とし、且つ最大粒径を $45\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下に抑えることが必要となる。但し、焼結体粒子の平均粒子径が小さすぎると水素透過量が減少する傾向が生じてくるので、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上とするのがよい。

【0021】なお水素選択透過膜の形成法としては、スパッタリング法、アーキオンプレーティング法、蒸着法、めっき法、溶射法などを採用できるが、緻密で水素選択透過性に優れた薄肉の膜を容易且つ確実に形成する上で最も好ましい成膜法はアーキオンプレーティング法である。

【0022】上述の如く本発明の支持用基材においては、水素選択透過膜形成面側の焼結体粒子の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $6\mu\text{m}$ 以下とし、且つ最大粒径を $45\mu\text{m}$ 以下に抑えることによって、緻密で欠陥のない薄肉の水素選択透過膜を容易に形成できるが、支持用基材である多孔質焼結体全体の平均粒径を $8\mu\text{m}$ 以下にすると、支持層としての圧損が非常に大きくなり、水素透過量が激減して生産性向上の目的が果たせなくなる。

【0023】支持用基材を薄くすれば圧損を低下させることはできるが、そうすると薄膜支持用構造体として強度不足になる他、溶接接合性にも悪影響が生じてくるので、支持用基材としての厚さは少なくとも $1\text{mm}$ 程度以上は確保することが望ましい。そこで本発明では、薄膜支持用構造体としての強化効果や溶接性を確保しつつ圧損を最小限に抑えて十分な( $40\text{cm}^3/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ 程度以上)水素透過量を確保するための要件として、金属

製多孔質焼結体の水素選択透過膜が形成される粗製ガス接触側の面は、焼結体粒子の平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下で且つ最大粒径が $45\mu\text{m}$ 以下とし、支持層の主体となる水素選択透過面側の焼結体粒子は平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上(好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上で、支持層としての構造強度を確保する上で好ましい上限は $30\mu\text{m}$ 程度以下)で、且つ接合性を考慮して相対密度を $60\%$ 以上に規定している。

【0024】また、如何に支持用基材の圧損を低下させ且つ水素選択透過膜を薄くしても、支持用基材を構成する上記焼結体の水素選択透過膜が形成される表面の開口面積率が小さいと、水素選択透過膜の有効な水素選択透過面が支持用基材表面の非開口面によって塞がれることになり、十分な水素透過量が得られなくなる。従って、こうした障害を抑えて十分な水素透過量を確保するには、支持用基材の水素選択透過膜形成面、即ち粗製ガス接触側表面の開口面積率が $30\%$ 以上、好ましくは $35\%$ 以上を確保すべきである。

【0025】図1は、本発明に係る支持用基材およびその表面に水素選択透過膜を形成した水素選択透過部材を例示する断面拡大説明図であり、最も代表的な2層構造のものを示している。

【0026】すなわち図示する支持用基材は、粗製ガス接触面側を構成する焼結体層(B層)と、水素選択透過面側を構成する焼結体層(A層)とによって構成される。

【0027】A層は、前述の如く焼結体粒子の粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の焼結体によって構成されており、粒子間空隙も比較的大きいので通気抵抗は小さく、圧損の少ない支持主体の層となる。また該A層は、溶接接合を容易且つ確実に行ない得るよう相対密度を $60\%$ 以上の高めに設定されている。より好ましい相対密度は $65\%$ 以上であるが、相対密度が高すぎると圧損が増大して水素透過量が低下してくるので $90\%$ 以下、より好ましくは $85\%$ 以下に抑えるのがよい。

【0028】一方B層は、前述の如く水素選択透過膜形成側を構成するもので、緻密で欠陥のない水素選択透過膜をより確実且つ容易に行なえる様、焼結体粒子平均粒径が $8\mu\text{m}$ 以下で、最大粒径が $45\mu\text{m}$ 以下に抑えられると共に、十分な水素透過量を確保するため、開口面積率が $30\%$ 以上、より好ましくは $35\%$ 以上となるように設定される。

【0029】これら2層構造の焼結体からなる支持用基材において、前記A層は、支持用基材の構造強度を確保すると共に溶接接合性を高めるための主たる層となるものであり、好ましくは厚さを $0.5\text{mm}$ 程度以上、より好ましくは $0.7\text{mm}$ 程度以上とすることが望ましい。該A層の厚さの上限は特に制限されないが、 $1\text{mm}$ 程度の厚さで構造強度や溶接性は十分確保することができ、それ以上に厚肉にすることは重量を高めるだけであり、

経済的にも不利であるので、1.5mm程度以下、より好ましくは1.2mm程度以下に抑えることが望ましい。一方B層は、緻密で欠陥のない水素選択透過膜の形成を可能にするための層であって、構造強度や溶接性に対する改善効果はそれほど要求されないので、例えば50 $\mu$ m程度以下の比較的薄肉でも十分に目的を果たすことができる。しかし厚くし過ぎると、通気抵抗の増大によって水素透過量を下げる原因になるので、好ましくは200 $\mu$ m程度以下、より好ましくは100 $\mu$ m以下に抑えることが望ましい。

【0030】なお図示例では、A層とB層からなる2層構造のものを示したが、本発明ではA層側が通気抵抗の少ない支持と溶接性主体の層で構成され、B層側が開口面積率の大きい緻密な層で構成されておればよいので、こうした要件を満たす限りA層とB層の間に、通気抵抗や相対密度が両層の中間的な値を有する他の層を1もしくは2以上形成して多層構造とすることも勿論可能であり、その場合、通気抵抗や相対密度がA層側からB層側にかけて連続的に変化するような傾斜構造とすることも可能である。

【0031】そして本発明の水素選択透過部材は、上記多層構造の焼結体からなる支持用基材におけるB層側に水素選択透過膜Cを形成することによって製造される。該水素選択透過膜Cの構成材としては、前述の如くPdもしくはその合金が最も一般的であるが、その他Ti、Zr、V、Nb、Taやそれらを含む合金も使用できる。

【0032】また該水素選択透過膜を多層構造とし、各層の形成後に表面を研磨処理してから次の層を形成する手順を繰り返せば、研磨処理によりピンホールが埋められると共にマイクロパーティクルが除去され、水素選択透過膜全体としての緻密度を一段と高めることができ、より薄肉で水素選択透過能に優れた膜を形成することができるので好ましい。

【0033】該水素選択透過膜Cの厚さも特に制限されないが、水素透過膜としての強度を確保しつつ十分な水素透過量を確保する上で好ましいのは1 $\mu$ m以上、12 $\mu$ m以下、より好ましくは5 $\mu$ m以上、8 $\mu$ m以下である。該水素選択透過膜の形成法としては、前述した様にスパッタリング法やアークイオンプレーティング法などが好ましい方法として例示される。

【0034】また、支持用基材における上記B層の表面に水素選択透過膜Cを形成するに当たっては、該基材を構成する金属成分が透過膜C方向に拡散移行してその水素選択透過性能を劣化させる恐れがあるので、好ましくはB層の表面に拡散防止層Dを形成してから水素選択透過膜Cを形成することが望ましく、該拡散防止層Dの作用や具体的な構成については後で詳述する。

【0035】また、本発明に係る水素選択透過膜支持用基材および水素選択透過部材の形状、構造にも格別の制

限はなく、水素選択透過設備の形状、構造などに応じて円筒状、平板状など任意の形状に設計することができるが、現在実用化されている水素選択透過装置に適用する上で最も一般的なものは円筒状のものである。また円筒構造のものである場合、水素ガスを筒状物の内側から外側に選択透過させるか、外側から内側に選択透過させるかによって、前記A、B層の形成側を設定すべきことは当然である。

【0036】次に、上記の様な要件を備えた多層構造の金属焼結体を製造する方法は特に制限されないが、一般的な方法として例示すれば下記の通りである。

【0037】まず焼結体粒子の径は、焼結原料として用いられる金属粒子の粒子径によってほぼ決まり、また焼結体の相対密度や開口面積率は、金属粒子を圧粉成形する際の圧力や焼結条件（特に焼結温度）によって変わってくる。ちなみに、金属粒子を圧粉成形してから焼結する際には、隣接する金属粒子同士が表面の一部で拡散接合するだけであり、金属粒子そのもののサイズは殆ど変わらない。一方、圧粉成形時の成形圧力を高めるにつれて、金属粒子は密に詰まって焼結体の相対密度は上昇し、それに伴って粒子間空隙は少なくなるので開口面積率は小さくなる。他方、金属粒子の粒子径が小さくなるほど焼結のための接触点は増えるので、金属粒子の粒子径が小さいほど密度は相対的に高くなる傾向がある。また、粒子間空隙のサイズは粒子径が小さくなるほど小さくなって焼結体が緻密になる反面、通気抵抗は高くなる傾向がある。

【0038】従って、前述した要求特性を備えた焼結体を得るための好ましい方法としては、焼結体の水素選択透過面側については、焼結原料として平均粒径が10 $\mu$ m以上、より好ましくは15 $\mu$ m程度以上で、好ましくは30 $\mu$ m程度以下の金属粉末を使用し、これを相対密度でほぼ60%以上を確保することのできる密度に圧粉成形してから焼結すれば良い。なお、圧粉成形時に所望量のバインダーを配合して相対密度を調整することも可能である。

【0039】好ましい成形圧力や焼結温度は金属の種類等によっても変わってくるが、最も一般的なステンレス鋼粉末を使用する際の好ましい圧粉成形圧力は50MPa以上、300MPa以下、より一般的には100MPa以上、200MPa以下、焼結温度は750℃以上、1000℃以下、より一般的には800℃以上、950℃以下である。なお圧粉成形や焼結時の雰囲気は、金属粉末が酸化されて焼結不良となるのを防止するため、非酸化性雰囲気で行なうことが望ましい。

【0040】また水素選択透過膜が形成される粗製ガス接触面側については、前述の如く適度の開口面積率を有する緻密な表面を確保することの必要上、原料として平均粒径が8 $\mu$ m以下、より好ましくは6 $\mu$ m以下で、最大粒径が45 $\mu$ m以下、より好ましくは30 $\mu$ m以下の



金属粉末を使用し、圧粉成形時の圧力としては、適度の空隙率（延いては表面開口面積率）を確保するため50 MPa以上、200 MPa以下、より好ましくは75 MPa以上、100 MPa以下を採用し、750℃以上、900℃以下、より好ましくは800℃以上、850℃以下で焼結することが望ましい。この場合も、圧粉成形および焼結は非酸化性雰囲気で行なうことが望まれる。

【0041】なお焼結体を2層構造とするための手段としては、片側の層を圧粉成形し焼結した後、他方側の層を圧粉成形し焼結する方法を採用することもできるが、好ましいのは、まず片側の層を圧粉成形した後他方側の層を圧粉成形し、次いでそれらを同時に焼結する方法である。また3層以上の構造とするための手段も本質的に異なるものではなく、第1層、第2層、第3層、……を順次圧粉成形した後、それらを同時に加熱焼結する方法が好ましく採用される。

【0042】かくして得られる本発明の支持用基材には、その緻密な焼結体表面側に水素選択透過膜を形成することによって水素選択透過部材とされるが、例えば金属としてステンレス鋼等の鉄基合金を用いた焼結体の場合は、該焼結体の表面に直接Pd系などの水素選択透過膜を形成すると、使用時に焼結体を構成する例えばFeが水素選択透過膜方向に拡散移行して合金化反応を起こし、該選択透過膜の水素選択透過性を劣化させ、設備としての耐久性が損なわれる恐れがある。

【0043】従ってこうした焼結金属の選択透過膜方向への拡散移行を防止するには、水素選択透過膜の形成に先立って、支持用基材を構成する焼結体の表面に予め拡散防止層を形成し、焼結体と水素選択透過膜との直接接触を防止することが望ましい。かかる拡散防止層としては、当該焼結金属自体の酸化物層あるいはその他のセラミックス層が例示される。前者の酸化物層は、焼結体表面を酸化処理することによって形成することができ、後者のセラミックス層は、セラミックス材をスパッタリング法、イオンプレーティング法など任意の方法でコーティングすることによって形成すればよい。尚焼結体としてステンレス鋼を使用した時に形成される前記酸化物層は、Cr、Fe、Mnを主体とする酸化物であるが、該酸化物層中のMn含有量が40質量%を超えると、Mn酸化物が使用時に徐々に減少し拡散防止作用が経時的に低下し易いので、酸化物層中のMn含有量は40質量%以下に抑えることが望ましい。

【0044】また他の拡散防止層を構成するセラミックスとしては、酸化物、窒化物、炭化物、硼化物などの何れであっても構わないが、形成が容易で且つ優れたバリア性を与える上で特に好ましいのは、酸化クロム、酸化アルミ、窒化クロムなどである。この際、焼結体表面を酸化処理して酸化物皮膜を形成し、更にその上にセラミックス層を形成すれば、拡散防止効果を一層高めることができるので好ましい。

【0045】これら拡散防止層による拡散防止効果を有効に発揮させる上で好ましい厚さは0.1 μm程度以上、より好ましくは0.3 μm程度以上であるが、該拡散防止層が厚くなり過ぎると、水素の透過が阻害されて水素透過量を少なくする原因になるので、好ましくは2 μm程度以下、より好ましくは1 μm程度以下に抑えることが望ましい。また該拡散防止層は、あくまでも焼結体中の金属成分が水素選択透過膜方向へ拡散移行するのを阻止するためのものであるから、ミクロ的には、前記図1にも示した様に、焼結体表面の開口部を塞ぐことなく焼結体粒子の表層側のみに形成することが望ましい。

【0046】上記の如く本発明によれば、優れた耐酸性や水素解離性を備えた例えばPd系等の水素選択透過膜を有効に活用して水素選択透過設備を製造する際に、その支持用基材として密度や粒径、開口面積率などの特定された多層構造の金属製多孔質焼結体を使用することにより、優れた構造強度や溶接接合性、耐久性などを維持しつつ、例えば99.99%レベル以上の高純度の水素を40 cm<sup>3</sup>/min・cm<sup>2</sup>程度以上の透過量で生産性よく得ることのできる水素選択透過部材を提供し得ることになった。

【0047】なお上記説明では、支持用基材となる多孔質焼結体を構成する金属材として、最も代表的な粉末を用いた例を主体にして説明してきたが、本発明では金属粉末の他、金属繊維の不織布やチョップドストランドなどを使用することも可能であり、この場合は、当該繊維の直径を前記粒径に対応するものとして、焼結体の平均粒径や最大粒径などを制御すればよい。また必要によっては、金属粉末と金属繊維不織布やチョップドストランドなどを適宜併用することにより、焼結体の相対密度や通気抵抗、表面開口率などを調整することも可能である。

【0048】なお本発明において、焼結体粒子の平均粒径や最大粒径、開口面積率は、焼結体表面を光学顕微鏡により1000倍の倍率で写真撮影し、その画像から75 mm×95 mmのサイズで10視野を観察して求めた。各写真においては、焼結体粒子1個1個に縁取りした。各粒子は粒成長を殆ど起こしておらず、原料として用いた粒子の形状・粒径をほぼ保っており、また多孔質体であるため、1個1個の粒子を十分に区別できる。得られた各写真を基にし、下記の方法で平均粒径（フルマン法）、最大粒径、開口面積率を求めた。

平均粒径(D) = (4/π) × (NL/NS)

NL: 写真面上の任意の直線によってヒットされる単位長さ当たりの粒子数

NS: 任意の単位面積内に含まれる粒子数

開口面積率 = [(写真の総面積 - 粒子の占める面積) / (写真の総面積)] × 100

相対密度は、焼結体の寸法（体積）と重量から真密度を7.8 g/cm<sup>3</sup>として求めた。



## 【0049】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例に制限されるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

## 【0050】実施例

以下に示す2層構造の金属多孔質焼結体からなるパイプ状の支持用基材を作製し、該支持用基材の両端にSUS410製のキャップをレーザー溶接した後(図2参照: 1は水素選択透過管、2は接続用キャップを示す)、外面側に拡散防止層を形成してから、AIP法によってPd系の水素選択透過膜を形成し(図3参照: 3は支持用基材、4は水素選択透過膜を示す)、水素選択透過実験を行った。供試材の成形条件や構成と試験結果を表1、2に示す。但し耐久性は、水素透過実験の最初の1時間\*

\*の水素透過量に対する、24時間経過後の1時間の水素透過量の減少量によって評価し、該減少量が1%未満であった場合を○、1%以上であった場合を×とした。

支持用基材: 外層外径; 直径20.2mm、外層内径; 直径20mm、内層内径; 18mm、長さ80mm、ジョイント加工: 支持用基材の両端に、SUS410製のキャップをレーザー溶接、

拡散防止層の形成: 支持用基材表面を大気中650℃で30分間酸化処理、または外層側にセラミックス材をスパッタリング法によってコーティング、

水素選択透過膜の形成: キャップを接合し、外面側に拡散防止層を形成した各支持用基材の表面に、Pd-Ag膜をAIP法によって成膜、

水素選択透過試験: 600℃で24時間。

## 【0051】

【表1】

	材質	外層(A層)			外層形成条件			内層構成(B層)		内層形成条件		
		平均粒径 (mm)	最大粒径 (mm)	開口面積率 (%)	圧粉成形 圧力(MPa)	焼成条件		平均粒径 (mm)	相対密度 (%)	圧粉成形 圧力(MPa)	焼成条件	
						温度(℃)	時間(分)				温度(℃)	時間(分)
実施例1	SUS410L	4	20	40	100	800	60	15	70	200	925	60
実施例2	SUS410L	4	20	40	100	800	60	15	70	200	925	60
実施例3	SUS410L	4	20	40	100	800	60	15	70	200	925	60
実施例4	SUS410L	8	45	30	100	850	60	10	70	200	900	60
実施例5	SUS410L	6	30	45	75	825	80	20	70	200	950	45
実施例6	SUS316L	7	30	30	100	825	60	13	83	150	875	60
比較例1	SUS410L	8	45	30	100	850	60	8	70	100	850	60
比較例2	SUS410L	10	45	30	200	900	60	10	70	200	900	60
比較例3	SUS410L	8	50	30	100	875	60	10	70	200	900	60
比較例4	SUS410L	8	45	25	100	900	45	10	70	200	900	60
比較例5	SUS410L	4	20	30	100	850	60	15	55	100	825	45

## 【0052】

※ ※【表2】

	拡散防止膜		水素選択透過膜	選択透過性		備考
	酸化 (600℃・30min)	コーティング (AIP)		水素純度 (%)	水素透過量 ( $\text{cm}^3/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ )	
実施例1	○	—	5	>99.99	65	耐久性○
実施例2	—	CrN(0.5 $\mu\text{m}$ )	5	>99.99	60	耐久性○
実施例3	—	—	5	>99.99	65	耐久性×
実施例4	○	—	5	>99.99	40	耐久性○
実施例5	○	—	5	>99.99	70	耐久性○
実施例6	○	—	8	>99.99	55	耐久性○
比較例1	○	—	8	>99.99	20	耐久性○
比較例2	○	—	10	99.95	30	耐久性○
比較例3	○	—	10	99.95	35	耐久性○
比較例4	○	—	10	99.95	20	耐久性○
比較例5	—	—	—	—	—	溶接不良

【0053】表1、2からも明らかなように、本発明の規定要件を全て満たす実施例は、何れも透過水素の純度が99.99%以上で且つ高い水素透過量が得られている。なお実施例3は、基材と水素選択透過膜の間に拡散防止層を形成しなかった例であり、耐久性に問題がある。これらに対し本発明の何れかの要件を欠く比較例では、透過水素の純度が目標レベルに達していないか、水素透過量不足で生産性を満足できず、あるいは溶接不良で実用性を欠く。

## 【0054】

★50 ことになった。

★【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、水素選択透過膜を支持するための基材として、多層構造の多孔質金属焼結体を使用し、該透過膜形成側の平均粒径と最大粒径および開口面積率を特定すると共に、その反対面側の相対密度と平均粒径を特定することによって、従来のセラミックス質の支持用基材に指摘される溶接性や耐久性不良を解消すると共に、粗製ガスから99.99%レベル以上の高純度の水素を高い水素透過量で生産性よく得ることのできる水素選択透過部材を提供し得る

13

14

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素選択透過膜支持用基材と水素選択透過部材の断面構造を例示する要部断面模式図である。

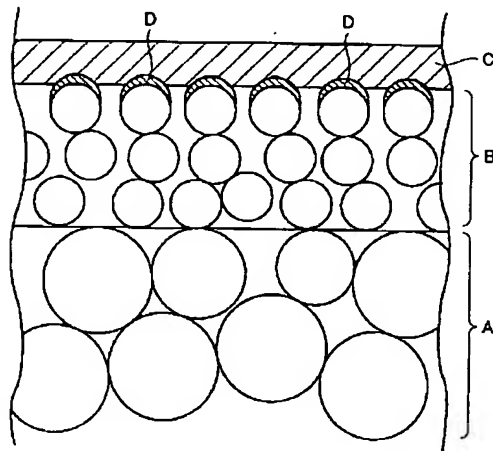
【図2】実験に用いた支持用基材を示す概略正面図である。

【図3】実験で使用した水素選択透過部材の横断面略図である。

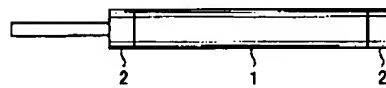
## 【符号の説明】

- A 水素選択透過面側焼結体層  
B 粗製ガス接触面側焼結体層  
C 水素選択透過膜  
D 拡散防止層  
1 水素選択透過管  
2 接続用キャップ  
3 支持用基材  
4 水素選択透過膜

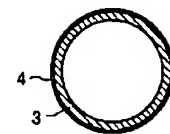
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 俊樹  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内  
(72)発明者 安永 龍哉  
神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会  
社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

Fターム(参考) 4D006 GA41 HA22 JA03A JA03B  
JA03C JA22A JA27A MA02  
MA23 MA24 MB04 MC02 MC02X  
NA31 NA32 PA04 PB18 PB66  
PC80  
4G040 FA06 FB09 FC01 FE01  
4G075 AA25 BA08 BB02 BC03 CA17  
FB02 FC02  
4G140 FA06 FB09 FC01 FE01  
4K029 BA02 BA21 BC00 CA03 DD06